

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-320616

(43)公開日 平成5年(1993)12月3日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号     | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|------------|-----|--------|
| C 0 9 K 3/00             |       | Y 8517-4H  |     |        |
| C 0 8 K 5/00             | K A J | 7242-4 J   |     |        |
| C 0 8 L 101/00           |       |            |     |        |
| G 0 1 N 33/00            |       | D 7906-2 J |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数9(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-124537

(22)出願日 平成4年(1992)5月18日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 千貫 高志

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 柴田 誠一

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 永松 龍弘

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54)【発明の名称】 電子受容性物質の検知用樹脂組成物およびその成形体

(57)【要約】

【目的】電子受容性物質の検知材料を提供すること。

【構成】 熱可塑性樹脂に電子供与性発色性有機化合物を消色状態で含有することを特徴とする電子受容性物質の検知用樹脂組成物およびその成形体。

【効果】 本発明の電子受容性物質の検知材料は、製造、保存、使用等が極めて簡便で、電子受容性物質の存在と消失を視覚的に直接的にしかも容易に判別することができ、電子受容性物質の検知材料として優れている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】熱可塑性樹脂に電子供与性発色性有機化合物を消色状態で含有することを特徴とする電子受容性物質の検知用樹脂組成物。

【請求項2】請求項1記載の樹脂組成物を成形加工することを特徴とする検知用樹脂成形体。

【請求項3】熱可塑性樹脂100重量部に対して、電子供与性発色性有機化合物が、0.0001～5重量部である請求項1または2記載の樹脂組成物または樹脂成形体。

【請求項4】樹脂成形体の比表面積の値が、 $10\text{ cm}^{-1}$ 以上である請求項2記載の樹脂成形体。

【請求項5】熱可塑性樹脂が、オレフィン系熱可塑性樹脂、合成ゴム、塩化ビニル系熱可塑性樹脂、ポリエステル、ナイロン、またはこれらの2種以上の混合物である請求項1または2記載の樹脂組成物または樹脂成形体。

【請求項6】オレフィン系熱可塑性樹脂が、分岐低密度ポリエチレン、エチレンと炭素数4～12の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンおよび/またはブテン-1とプロピレンとの共重合体、酢酸ビニルおよび/またはアクリル酸エステルとエチレンとの共重合体、ポリプロピレンであり、合成ゴムが、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴムである請求項5記載の樹脂組成物または樹脂成形体。

【請求項7】電子供与性発色性有機化合物が、ローダミンラクタム類、フルオラン類、トリフェニルメタンフタリド類、フェノチアジン類、インドリルフタリド類、スピロピラン類、ロイコオーラミン類、またはこれらの2種以上の混合物である請求項1または2記載の樹脂組成物または樹脂成形体。

【請求項8】電子受容性物質を請求項2記載の成形体を用いて検知する方法。

【請求項9】検知する電子受容性物質が、フェノール類、フェノールカルボン酸類、アルコール類、カルボン酸類、シュウ酸ジアルキルまたは3-アセト-6-メチル-2-ピロノンである請求項8記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子受容性物質の検知材料に関する。さらに詳しくは、フェノール類、フェノールカルボン酸類、アルコール類、カルボン酸類、シュウ酸ジアルキルまたは3-アセト-6-メチル-2-ピロノン等の電子受容性物質の存在と消失を、色調の変化により視覚的に判別できるようにした電子受容性物質の検知用樹脂組成物およびその成形体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来からフェノール、フェノールカルボン酸、アルコール、カルボン酸等の電子受容性物質は、防黴、抗菌、殺菌、洗浄、滑剤等の各種の用途に広く用

いられている。例えば、バラクロルメタキシレノール、オルトフェニルフェノール、3-メチル-4-イソプロピルフェノール等の電子受容性物質は防黴剤として使用されているが、これらの物質の消失を検知する方法としては、防黴剤の存在とは全く関係ない他の因子を利用して色調の変化により視覚的に判別できるようにしたタイムインジケータ（例えば、特開昭57-168158号公報、特開昭62-142564号公報、実開昭62-180726号公報）を使用する方法が知られている。

## 10 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の方法は、電子受容性物質の消失とタイムインジケータの変色期間が必ずしも一致しない、変色が使用条件に大きく依存するため確実性に乏しい、製造方法が複雑である、保存中の変色を防止するための密閉包装が必要である等の問題を有している。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記した問題点を解消すべく鋭意検討を重ねた結果、製造、保存、使用等が極めて簡便で、電子受容性物質の存在と消失を視覚的に直接的にしかも容易に判別することができ電子受容性物質の検知材料を見だし本発明に至った。すなわち、本発明における、電子受容性物質の検知用樹脂組成物またはその成形体（以後、検知材料と称す。）は、熱可塑性樹脂中に電子供与性発色性有機化合物を消色状態で含有するものである。本発明に係わる電子受容性物質の検知材料は、雰囲気中に電子受容性物質が存在する場合、検知材料中に電子受容性物質が溶解、拡散することにより電子供与性発色性有機化合物が発色状態となり、逆に電子受容性物質の消失に伴い初期の消色状態にもどるものであり、この際の変色作用を、電子受容性物質の検知に利用することを特徴とするものである。

【0005】本発明の電子受容性物質の検知材料は、加圧型バンパリーや押出機などを用いた混練方法により、熱可塑性樹脂と電子供与性発色性有機化合物とを熔融混練することにより製造することができる。電子供与性発色性有機化合物の配合量は、使用する熱可塑性樹脂により、また所望の色調と有効期間を考慮して任意に変えることができるが、一般に熱可塑性樹脂100重量部に対して、0.0001～5重量部である。電子供与性発色性有機化合物の配合量が、0.0001重量部未満では変色が不明確であり、5重量部を越えると組合物の表面へのブリードのため容易に色落ちが生じるので好ましくない。

【0006】本発明の電子受容性物質の検知材料の使用形態はとくに限定されるものではなく、各種形状の射出成形体、ネット、不織布、繊維、シート、フィルム等の形状に加工して、あるいはフィルムや不織布で包装して使用することができるが、熔融成形体の比表面積の値

が、 $10\text{ cm}^{-1}$ 以上であるものが検知材料中への電子受容性物質が溶解、拡散が速やかに生じるので好ましく、上限は成形加工できる範囲内である。成形体の比表面積の値が、 $10\text{ cm}^{-1}$ 未満の場合、電子受容性物質の熱可塑性樹脂中への溶解、拡散性が著しく大きい場合を除き、一般的には一定の発色状態になるまでの時間が非常に長くなる。

【0007】また、本発明の電子受容性物質の検知材料は、電子受容性物質の熱可塑性樹脂中への溶解、拡散性をコントロールするためあるいは電子供与性発色性有機化合物のブリードを防ぐために、適宜多層押出成形、複合紡糸、押出ラミネート成形等の通常の熱可塑性樹脂で用いられる方法で加工して使用することができる。

【0008】本発明において、電子供与性発色性有機化合物は、電子受容性物質の存在下での発色と、電子受容性物質の消失あるいは電子供与性物質の存在による消色が、室温で可逆的に起こる化合物であるものであれば特に限定はなく、従来公知の各種の化合物、たとえば、ローダミンラクタム類、フルオラン類、トリフェニルメタンフタリド類、フェノチアジン類、インドリルフタリド類、スピロピラン類、ロイコオーラミン類等の化合物が使用できる。

【0009】より具体的には、例えば、N-フェニルローダミンラクタム、クリスタルバイオレットラクトン、マラカイトグリーンラクトン、3,7-ビス(ジメチルアミノ)-10-ベンゾイルフェノチアジン、N-3,3-トリメチルインドリノベンゾスピロピラン、1,3-ジメチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(2-クロロアニリノ)-6-ジブチルアミノフルオラン、エチルロイコメチレンブルー、ローダミンB base、などがあげられ、これらの電子供与性発色性有機化合物は単独でも2種以上でも使用できる。

【0010】本発明において検知することができる電子受容性物質としては、電子供与性発色性有機化合物を発色状態にする化合物であれば特に限定はなく、本発明の検知材料は各種の目的に適宜用いることができる。電子受容性物質を例示すれば、レゾルシン、クレゾール、バラクロルメタキシレノール、オルトフェニルフェノール、3-メチル-4-イソプロピルフェノール、ナフトール等のフェノール類、サリチル酸等のフェノールカルボン酸類、メタノール、エタノール等のアルコール類、ステアリン酸、ミリスチン酸等のカルボン酸類、シュウ酸ジアルキル、3-アセト-6-メチル-2-ピロノン等があげられる。特に、電子受容性物質が何らかの活性を示す薬剤である場合、実際の薬剤活性の残効状態を視覚的に知りうる薬剤の直接的な検知材料となりうる。

【0011】本発明における熱可塑性樹脂は、電子供与性発色性有機化合物の熱分解温度以下で熱加工でき、電子供与性発色性有機化合物を消色状態で分散できるものであればよく、例えば、分岐低密度ポリエチレン、エチ

レンと炭素数4~12の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレンおよび/またはブテン-1とプロピレンとの共重合体、酢酸ビニルおよび/またはアクリル酸エステルとエチレンとの共重合体、ポリプロピレン等のオレフィン系熱可塑性樹脂、スチレン-ブタジエンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム等の合成ゴム、塩化ビニル系熱可塑性樹脂、ポリエステル、ナイロン等が挙げられ、これらを単独あるいは2種以上で使用する事ができる。

【0012】本発明における熱可塑性樹脂は、電子供与性発色性有機化合物を発色させてしまう添加剤、可塑剤、触媒残査等の電子受容性を有する成分が含まれないものでなければならない。さらに本発明の目的を損なうことのない範囲内、すなわち、電子供与性発色性有機化合物を発色させない範囲内で、防黴剤、防菌剤、除草剤、植物成長調節剤、フェロモン、幼若ホルモン疑似物質、殺虫剤、忌避剤、脱臭剤、芳香剤、医薬品、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光剤、抗ブロッキング剤、充填剤、蒸散調節剤、香料、色素、顔料などが適宜使用できる。例えば、黄色の顔料と赤色に発色する電子供与性発色性有機化合物を用いた場合、使用前の黄色が電子受容性物質の存在下で赤褐色に変化し、電子受容性物質の消失に伴って黄色にもどる。

【0013】

【発明の効果】本発明の電子受容性物質の検知材料は、製造、保存、使用等が極めて簡便で、電子受容性物質の存在と消失を視覚的に直接的にしかも容易に判別することができる。電子受容性物質の検知材料として優れている。

【0014】

【実施例】次に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 実施例1

熱可塑性合成樹脂としてエチレン-メチルメタクリレート共重合体(住友化学工業(株)製アクリフトWH202)100重量部、電子供与性発色性有機化合物としてローダミンB base(田岡化学工業(株)製)0.04重量部を密閉式加圧ニーダー(森山製作所製)にてせん断発熱を利用して熔融混練下後、押出機に供給し押し出ししながらホットカットを行ないベレット化した。引き続き三種三層インフレダイス(口径100mm)を装備した多層インフレ装置を使用し、該ダイスの中間層には口径40mmの押出機を通して上記のベレットを熔融ゾーン170℃ダイス温度150℃の条件で9kg/hの吐出量で供給した。内層および外層にはいずれも低密度ポリエチレン(住友化学工業(株)製スミカセン F208-O)を熔融ゾーン180℃ダイス温度150℃の条件で3kg/hの吐出量で供給した。各層に供給した樹脂は該ダイスの内部で貼合し三層サンドイッチ構造(外層/中間層/内層)の

管状体をブローアップレシオ2.0、フロストライン距離200mm、引取速度4.2m/分の条件で引き取り、折径320mm、各層の厚みが外層0.02mm/中間層0.06mm/内層0.02mmで構成される、全体厚み0.1mmの三層フィルム形状である電子受容性物質の検知材料を得た。この検知材料の比表面積は約200cm<sup>-1</sup>であり、検知材料中でローダミンB baseは消色状態にあり、ローダミンB baseを含まないフィルムと外観上ほとんど変わらないものであった。電子受容性物質として、p-クレゾール3gを容積300cm<sup>3</sup>、口径6cmの広口瓶の底に入れ、直径6cmの半円状に切断した検知材料で広口瓶の口径面積の半分に蓋をした後、検知材料の発色状態を目視により観察した。この検知材料は電子受容性物質の存在中は赤紫色に変色し、電子受容性物質の揮散による消失にともない消色し無色透明となった。

#### 【0015】実施例2~7

電子受容性物質の種類を（実施例2：メタノール；実施例3：p-クロルメタキシレノール；実施例4：o-フェニルフェノール；実施例5：3-メチル-4-イソプロピルフェノール；実施例6：デヒドロ酢酸；実施例7：シュウ酸ジアルキル）とした以外は実施例1と全く同じ方法で、検知材料の発色状態を目視により観察した。いずれの電子受容性物質の場合も実施例1と同様に、この検知材料は電子受容性物質の存在中は赤紫色に変色し、電子受容性物質の揮散による消失にともない消色し無色透明となった。

#### 【0016】実施例8

実施例1における引取速度4.2m/分を9.0m/分

に変更し、各層の厚みが外層0.01mm/中間層0.03mm/内層0.01mm、全体厚み0.05mmとした以外は実施例1と同様にして三層フィルムを得た。この検知材料を直径5cmの円状に切断し、容積300cm<sup>3</sup>、口径6cmの広口瓶の底に敷いた後、電子受容性物質として1-ナフトール10mgを投入し、検知材料の発色状態を目視により観察した。電子受容性物質の投入後、この検知材料は無色透明から赤紫色に変色した。

#### 【0017】実施例9~13

電子受容性物質の種類を（実施例9：ハイドロキノン；実施例10：ピロガロール；実施例11：ビスフェノールA；実施例12：ステアリン酸；実施例13：ピロカテコール）とした以外は実施例8と全く同じ方法で、検知材料の発色状態を目視により観察した。いずれの場合も電子受容性物質の投入後、この検知材料は無色透明から赤紫色に変色した。

#### 【0018】比較例1~3

電子受容性物質に変えて（比較例1：アセトン；比較例2：1,3,5-トリオキサン；比較例3：ヒノキチオール）を用いた以外は実施例1と全く同じ方法で、検知材料の発色状態を目視により観察したが、いずれの場合も検知材料の変色は観察されなかった。

#### 【0019】比較例4~6

電子受容性物質に変えて（比較例4：アセトン；比較例5：1,3,5-トリオキサン；比較例6：ヒノキチオール）を用いた以外は実施例8と全く同じ方法で、検知材料の発色状態を目視により観察したが、いずれの場合も検知材料の変色は観察されなかった。